

## 金ナノ粒子触媒の開発とその発展

春田 正毅\*

大阪工業技術研究所

### 要旨

金は永遠の輝きを放つ金属でその美しさは有史以来人類を魅了してきた。一方、他の貴金属は 21 世紀中頃から発展した石油化学工業にとって必要不可欠な触媒として働き、プラスチックを中心とする素材生産の規模を拡大してきた。一方、1970 年代後半から始まった大型火力発電所や自動車排ガスに対する規制はその基準が年々厳しくなってきた。このためわが国では環境保全のための技術開発に辛抱強く取り組んだお蔭で、今日では東京の空気は高度成長期以前の状態にまで近づいていると言われるようになった。1980 年代に入って「金にも触媒作用がある」ことが見出され、学術的な研究が活発になると同時に応用研究が世界の企業によって地道に続けられてきた。余分なエネルギーや資源を使わず欲しいものだけを作る化学、加熱を必要としない常温触媒技術など新しい技術分野で実用化が一步一步進みつつある。

### 1. はじめに

固体触媒は 20 世紀の初頭に実用化され、アンモニアや硫酸の製造などの無機合成化学、合成ガス（石炭のガス化で得られる CO と H<sub>2</sub> の混合ガス）からメタノールの製造などの石炭化学、石油の精製及び化成品や高分子の合成などの石油化学の発展をもたらした。触媒物質としては金属硫化物、金属酸化物、金属が用いられてきたが、中でも金属触媒は還元にも酸化にも使用でき、幅広い用途を有している。金属触媒に用いられる元素は周期律表の VIII 族と I 族であるが（図 1）、その歴史の変遷は、概ね上段（3d）左の Fe に始まり、最下段（5d）右の Au に至る展開となっている。4d, 5d の貴金属は石油化学や自動車エンジン排ガス浄化の触媒として 20 世紀後半から本格的に用いられてきた。高価であることからできるだけ微粒子にして表面積を稼ぐ工夫が自然となされ、貴金属触媒は最も古くからあるナノテクノロジーと言っても過言でない。

ところが、金だけは触媒としての働きがない元素と見られてきた。それは、振り返って見ると、金は融点が白金より 700 °C も低く、かつ担体となる卑金属酸化物との結合力が弱いので、凝集しやすく大きな粒子になっていたからである。筆者は、ある仮説を基に調製した物質が、金を半球状のナノ粒子として卑金属酸化物に分散・固定化した構造になっており（図 2）、優れた触媒になることを見出し、1984 年に特許出願 [1] するとともに、1987 年に日本化学会の学術誌 Chem. Lett. [2] に発表した。一酸化炭素 (CO) の酸化がマイナス

---

\*現在 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科

77°Cのような低温でも進行することは多くの人にとって驚きであった。ちなみに当時の金やパラジウム触媒では、CO 酸化は 100°C以上の温度まで加熱しないと進行しなかった。

族 価電子	VIII			IB
	8	9	10	11
3d	<b>Fe</b> アンモニア 合成	<b>Co</b> ガソリン 合成	<b>Ni</b> 油脂 水添	<b>Cu</b> メタノー ル合成
4d	<b>Ru</b> 選択水素化	<b>Rh</b> 精密化成品 合成	<b>Pd</b> 化成品合成	<b>Ag</b> エチレン エポキシ 化
5d	<del><b>Os</b> 猛毒 不適</del>	<b>Ir</b> ヒドラジン 燃焼 控え	<b>Pt</b> 排ガス浄化 石油改質 先発	<b>Au</b> 無能・高貴

卑  
↑  
↓  
貴

図1 触媒としての金属元素

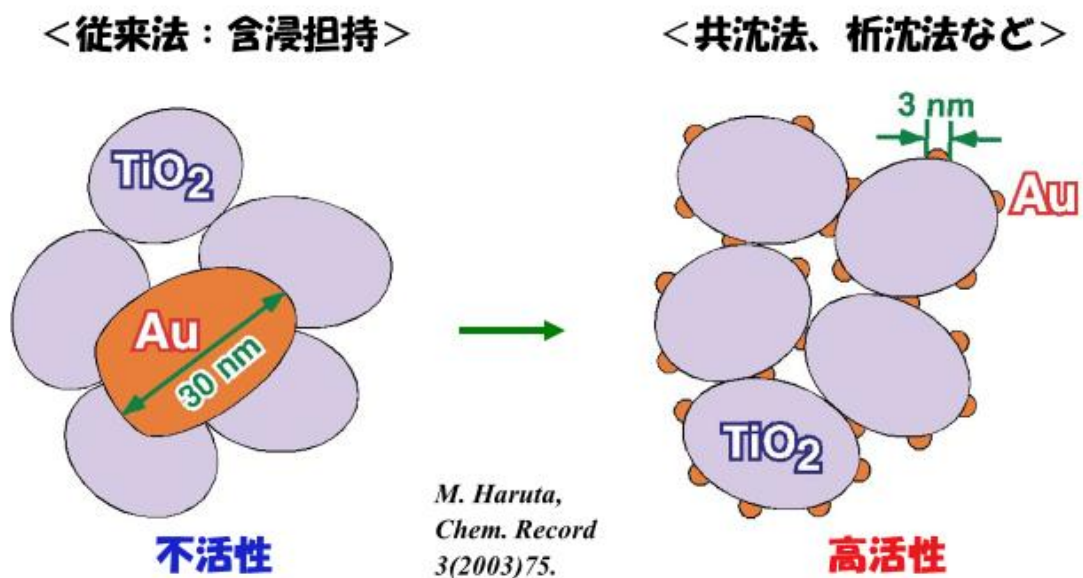


図2 従来の金触媒と金ナノ粒子触媒との微細構造の違い

一方、英国の Graham J. Hutchings はアセチレンの塩化水素化による塩化ビニルモノマーの合成では、標準電極電位が大きいことから、HgCl<sub>2</sub> より AuCl<sub>3</sub>の方が触媒活性が高いこ

とを 1985 年に予測し、自らの実験で確かめている [3]。以来、金の触媒作用に関する研究が世界的に活発になり、30 年以上経った現在では年間 1500 報以上の論文が発表されている [4] (図 3)。

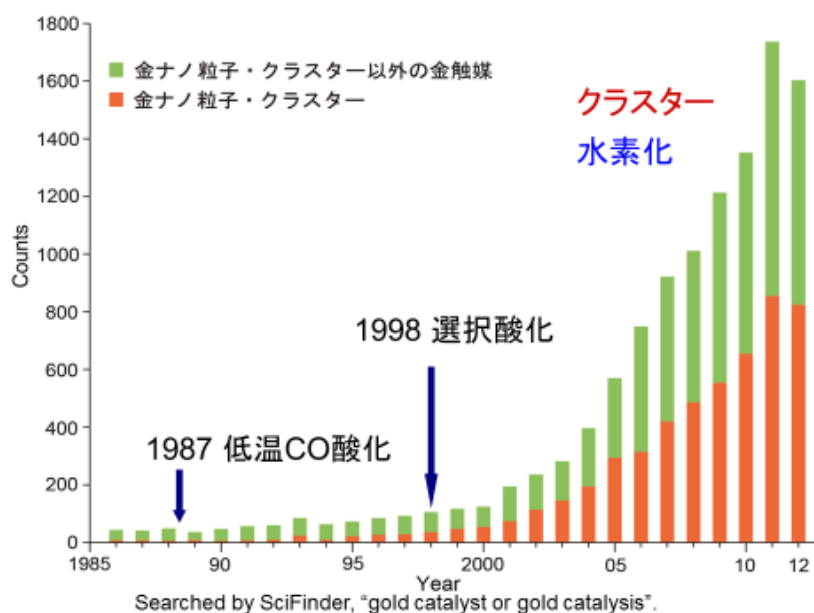


図 3 金ナノ粒子触媒の論文数の経年変化とブレイクスルー技術

2. 当該科学技術の発展の推移

## クリントン大統領の演説 2001/1/21

### • 国家ナノテクノロジー戦略

#### National Nanotechnology Initiative

1) 鉄の10倍の強度で僅かの重さの材料

2) 国会図書館の情報全てを角砂糖サイズのデバイスに収納

3) 癌細胞を細胞数個の段階で検知

図 4 クリントン大統領の 2001 年、年頭演説で掲げられた研究目標

当該科学技術は固体触媒とナノ粒子が重なる技術分野で、前者は 1850 年代に登場した技術分野である。後者は 21 世紀に入って米国のクリントン大統領の 2001 年年頭演説で、国家ナノテクノロジー戦略 (National Nanotechnology Initiative) として打ち出された (図 4)。これを契機にナノサイエンス、ナノテクノロジーという大くくりのコンセプトが世界的に受け入れられるようになった。

NNI の研究目標の例として、材料分野では超高強度材料、情報分野では超小型デバイス、バイオ分野では癌細胞数個の段階で検知する超高感度検知が掲げられている (図 5)。研究開発計画のコンセプト作りでは米国の後を追ったものの、研究現場におけるナノテクの研究成果の量と質ではむしろ日本の方が先導していた。

## ナノテクの効用代表例

Neal Lane, currently Assistant to the President for Science and Technology, has stated that nanoscale science and engineering are the areas most likely to produce the breakthrough of tomorrow. < Science 288,269(2000)>

- 1) Gold Nanoparticles : サイズ効果
- 2) Zeolites : ナノ細孔による形状選択性
- 3) Giant magnetoresistance : 人工格子

図 5 Science 誌に紹介されたナノテクの効用代表例

その代表例が超微粒子の研究であったが、興味深い物性の変化が JST の創造科学技術研究プロジェクトから発信された。私の研究は固体触媒という実用上の価値の高い化学機能物質のサイズ効果に関するもので、学術的にも、実用的にも社会的インパクトが大きいと考えられている。図 5 に示すように、ナノテク効用代表例の一番に金ナノ粒子が挙げられているが、寸法効果が顕著なことと応用が広範囲の分野で期待されることから関心を集めたと考えられる。

### 2. 1 金ナノ粒子の調製

図 6 に金粒子の直径の歴史的変遷を示す。19 世紀の中頃 Michael Faraday によって液相中に分散した (沈降しない) 金コロイドが調製され、物質には 3 つの状態、気体、液体、固体に加え、コロイド状態 (液体中に微小な固体粒子が均一に分散し沈降しない状態) が存

在することが提唱された。20世紀に入っても多くの化学者を引き付けた研究テーマであり、Zigmondy と Turkevitch はノーベル化学賞を受賞している。

Faraday の金コロイドは、実際のサンプルが London の王立化学協会に展示されているが、金の粒子直径は 30~50nm である。表面プラズモン吸収により可視光（緑色）吸収が最も



図6 金粒子の直径の歴史的変遷

効率よく起こる寸法であり、ピンク色から赤紫色を発色するので、妊娠や糖尿病などの医療診断に実用されている。

20世紀中頃には直径 10nm 以下の単分散金ナノ粒子が調製されていたが、金の物性に関する顕著な寸法効果は見いだされなかった。Brust は 2nm 以下の金クラスターの調製法を開発しているが[5]、一方で G. Schmid と C. E. Briant によって原子数を限定した金クラスター、Au<sub>55</sub> と Au<sub>13</sub> の調製もすでに実現されている。新しい物性の発現という点では、1980年代の春田の触媒作用 (Au<5nm) と G. J. Hutchings の炭素に固定した金カチオンの出現を待つ必要があった。

## 2. 2 固体触媒の歴史的変遷

「触媒」の概念と定義はスウェーデンの J. J. Berzelius によって 1835 年に提唱され、20世紀に入って反応速度論、化学平衡論、反応機構等について本格的に研究が始まった。大型の化学プラントなどでは固体触媒が、小規模ではあるが高付加価値化成品 (fine chemicals) の合成には金属錯体等の均一系触媒が実用されている。注目されるのは、固体触媒ではⅧ族の金属が主流のように見受けられる点である。隣の 1b 族では、合成ガスからのメタノール合成 (Cu/ZnO 触媒)、およびエチレンのエポキシ化 (粗大 Ag 粒子/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触

媒) の例があるが、金は全く登場しない。すなわち、金だけは触媒としての活性に乏しいと見なされてきた。

第2には、21世紀に入っても、触媒分野でノーベル化学賞の授賞がすでに4件もあり、20世紀を通して触媒は化学分野において重要な研究領域であることが伺える。

表1. ノーベル化学賞に見る触媒研究の世界的な発展の歴史「6」

1903	S. A. Arrhenius (Stockholm)	アレニウス式、活性化エネルギー
1909	F. W. Ostwald (Gross-Bothen)	Pt 触媒 (硝酸製造)、化学平衡、反応原理
1912	P. Sabatier (Toulouse)	Ni 触媒 (水素化、食用油製造)
1918	F. Haber (Berlin)	Fe 触媒 (アンモニア合成)
1931	C. Bosch, F. C. R. Bergius (Heidelberg)	高压触媒反応
1932	I. Langmuir (Schenectady, N. Y.)	分子の吸着・脱離
1956	C. N. Hinshelwood (Oxford)	化学反応機構
1963	K. W. Ziegler (Mulheim/Ruhr), G. Natta (Milan)	TiCl <sub>4</sub> 触媒 (重合反応)
1973	G. Wilkinson (London), E. O. Fischer (Munich)	遷移金属サンドイッチ化合物 (メタロセン)、Rh 触媒 (ウィルキンソン触媒)
1983	H. Taube (Stanford)	無機化学反応の機構
1989	T. Cech (Colorado 大), S. Altman (Yale 大)	RNA の触媒作用
1994	G. A. Olah (南 California 大)	強酸触媒 (炭素カチオン)、銅カルボニル
2002	野依良治 (名古屋大)、Sharples (Scripps Res. Inst.), W. S. Knowles (Monsanto 社)	不斉触媒
2005	R. Grubbs (California 工大), R. Schrock (Massachusetts 工大), Y. Chauvin (French Petroleum Inst.)	Ru, Mo 系アルケンメタセシス触媒
2007	G. Ertl (Berlin)	Pt 触媒上での化学反応の動的メカニズム
2010	鈴木章 (北海道)、根岸英一 (Purdue 大), R. F. Heck (Purdue 大)	Pd 触媒 (クロスカップリング)

### 2. 3 単分散コロイド粒子の調製

当該科学技術に関する研究は、1974年から始まった通産省工業技術院の新エネルギー研究開発に関するナショナルプロジェクトの中で、「水素の燃焼技術の研究」として始められた。私は1975年に京都大学大学院工学研究科工業化学専攻博士課程を修了し、1976年に大阪工業技術試験所に入所し、触媒を使った水素の燃焼技術の研究を担当することになった。これは炎燃焼とは違い、触媒を通して水素を穏やかに燃やし(100~300°C)、暖房器具や調理器具を開発するのが目的であった。当時の試験所はせかせかしたところが無く、上司である佐野 寛研究室長からは、水素のガスストーブと調理器具を5年後までに仕上げるの

がミッションであり、それができるのであれば触媒の基礎研究でもなんでも好きなことをやってよいと言われた。

そこで筆者はアルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅などの卑金属の酸化物で白金に匹敵する触媒活性を発現する物質・材料の開発を目指した。触媒材料のスクリーニングでは、どうせやるなら水素酸化（貴金属触媒が得意とする反応）だけでなく CO 酸化（卑金属酸化物が得意とする反応）についても行えば、卑金属酸化物と貴金属との違いを知ることができると考えた。ただし、佐野研究室長からは CO 酸化の反応については水素の燃焼からは逸脱するテーマなので、報告書にして提出する必要はないといわれた。後で金触媒の発見に繋がった研究は、実はアングラ研究であった。

1981 年 10 月に科技庁の在外研究員としてベルギー、ルーバンカトリック大学の Bernard Delmon 教授の下に 1 年間留学する機会を得た。研究テーマは石油の水素化脱硫の触媒に用いられる硫化コバルトと硫化モリブデンの単分散微粒子の合成であった。固体触媒の構成要素を寸法と形を揃えて調製する実験を毎日繰り返したが、目的の単分散微粒子はできないので、戦意喪失し、持参する土産の無い手ぶらの留学生活になることを覚悟した。そんな時、後 2 ヶ月と帰国が迫る中、走査型電子顕微鏡で映し出された画像は、寸法が比較的そろっている一次粒子の塊であった。「これは行ける！」と直感し、反応条件を少し緻密に変えて実験を行ったところ、直径 50~700nm の範囲で硫化コバルトと硫化モリブデンの単分散微粒子の合成に成功した[7]。留学先での研究の過程でコロイド化学の勉強を基礎からしたことが、後の金ナノ粒子触媒の調製で役に立った。

## 2. 4 金の触媒作用の発見

帰国直前の 1982 年 9 月、留学先のベルギー、ルーバンカトリック大学で第 3 回国際触媒調製会議が開催されたので、大阪工業技術試験所で 5 年間蓄積したデータを下に発表を行った。金属酸化物の水素酸化の触媒活性は、金属イオンと酸素イオンの結合エネルギーの大きさに対し、火山型の関連を示すこと、および山の頂点を境に右側と左側に位置する金属を混ぜ合わせると、複合効果が現れ、より高活性な触媒ができることを公表した[8]。講演を終わり質疑応答の時、“Have you tried gold? (金はやったか?)”と質問が飛んできた。私はすぐさま答えた。“No, because gold is more expensive than platinum. 質問したのは米国の技術コンサルタント Clyde Brooks さんで、講演後私が壇上から降りた後も意見交換にやって来てくれた。私に金の研究をやらせてくて、最後にはアメリカであれば企業の研究者であっても金の研究はやってみるだろうとも言った。原理や法則のような普遍的な研究こそが大事だと主張していたように記憶している。当時通産省の大阪工業技術試験所にいたので、兎に角金をやってみようと思った。

1982 年 10 月にベルギーから帰国した私は、早速金と卑金属との複合酸化物の調製に取り掛かり、水素の酸化と CO の酸化の二つの反応に対する触媒活性を調べて行った。12 月入ってクリスマスの音楽で町がにぎやかになる頃、固定床流通式 CO 酸化反応器につない

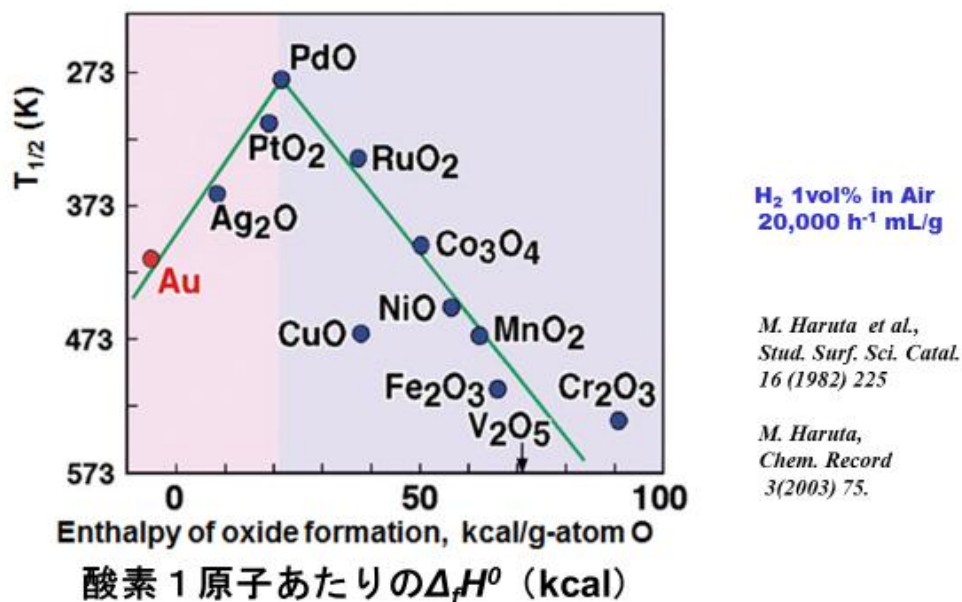


図7 金属酸化物の M-O 結合エネルギーと水素酸化触媒活性との火山型関係

だガスクロマトグラフィーから CO が検出されなくなった。触媒の温度は室温である。氷で反応管を冷やしても、CO は出て来ない。氷水に塩化カルシウムを加えて  $-17^\circ\text{C}$  に冷やしても、CO は出てこない。

ドライアイスの手配を済ませ、翌日になってドライアイスとメタノールの混合冷媒を作ってマイナス  $-77^\circ\text{C}$  で酸化実験を行った。それでも初期には CO は出てこなかった。次に、ガスクロマトグラフィーで  $\text{CO}_2$  の検出を直接試みると、CO とは対照的な挙動を示し、 $\text{CO}_2$  に対応するピークが観察された。念のため、生石灰の水溶液に反応管を通過したガスを通すと、消石灰の生成により直ぐに白濁した。すなわち、 $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  の反応が触媒的に進行していることを確認した。パラジウムや白金をアルミナやシリカのような低活性金属酸化物上に担持したものを触媒として用いると、CO 酸化には  $100^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱する必要がある。すなわち、CO 酸化反応は金触媒を使えば約  $200^\circ\text{C}$  も低い温度で反応が進み、室温で加熱しなくても有毒な CO を無害化できる能力がある。

実験の再現性には不安は感じなかったが、金が触媒として働く、しかもパラジウムや白金よりはるかに高い触媒活性を示すという発表をしたら、袋叩きに会うかもしれないとの考えが頭をよぎった。1977 年触媒討論会に初デビューした時は、示差熱測定装置を利用して反応による発熱の起こる温度を調べ、卑金属酸化物の触媒活性の序列を整理した。触媒の微細構造と触媒特性との関係を議論するのが触媒討論会の主目的なので、座長の先生に「キャラクター化のデータが無い発表は議論できない」と叱られる始末であった。そこで、触媒調製と触媒活性測定を条件を変えて丁寧に何度も繰り返し、もしや疑う人があれば、いつでも大阪の池田にある工業技術試験所に来てもらい再現できる準備をしてい

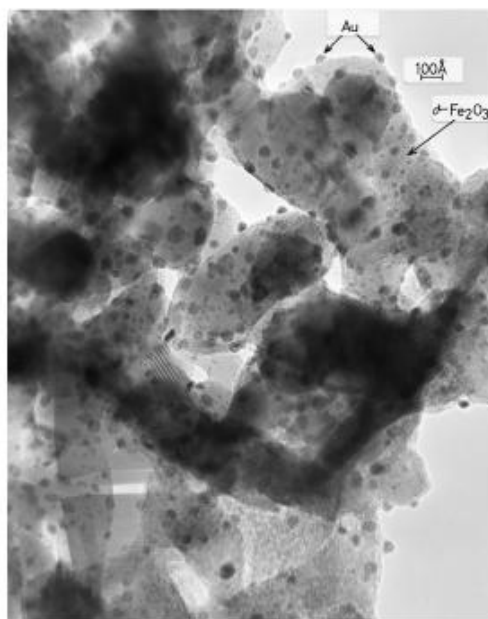


た。実験室で発見してから約1年半の間再現性確認の実験を行い、1984年特許出願を行った。

1984年4月1日付けで、私は通産省工業技術院サンシャイン計画推進本部に1年間出向することになり、大阪の研究現場から離れた。しかし、研究者の勘がさび付かないよう論文執筆や文献調査などを中断せずほぼ毎日行った。工業技術院在任中、偶然夕方6時のテレビニュースに遭遇した。当時鳴り物入りで始まった創造科学プロジェクトの紹介で、林主税超微粒子プロジェクトのグループリーダーである飯島澄男博士の高分解能透過形電子顕微鏡観察の現場が紹介された。シリコンウエハー上に真空蒸着された直径3nm前後の金超微粒子がまるでアミーバのごとく多面体構造を変えながらウエハー上を動き回る様子がリアルタイムで撮影されていた。私は直感でこの人に電顕観察を頼もうと思った。運よく、隣の上席は創造科学プロジェクトの実施者であるJST(現在の国立研究開発法人科学技術振興機構)から出向していた佐藤友紀さんだったので、飯島先生に接触できないかと相談したところ、快く橋渡しをしてもらえた。工業技術院への出向を終えた私は、金触媒のサンプルを持参して名城大学のキャンパスに飯島先生を訪ねた。少し早く着いたのでキャンパスを散歩していると、人品の良い紳士とすれ違った瞬間、飯島さんに違いないと直感した。約束の時間に部屋に着くと、予想どおりであった。超微粒子研究の大家である上田良二先生(当時名古屋大学名誉教授)から、専門の違う二人と一緒に研究して面白い結果を出して下さいとの励ましを受けたが、何か新しいことが起こるような気がした。

予想した以上に早く、2,3日すると飯島先生から電話がかかってくる、金の超微粒子が一杯くっ付いているが、全く動かない。直径は4nm位であると報告された。矢も立ても堪らず、私は車で名神高速を飛ばして名城大学に行った。直径30nm前後の酸化第2鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の微粒子上に金が超微粒子(当時の日本ではナノ粒子とは呼ばず超微粒子と呼んだ)として分散・固定化されていた(図8)。それは赤飯の米粒にくっ付いたごま塩のようで、数も多かった。

飯島先生の透過型電子顕微鏡観察の結果により研究の方向がはっきりと見えてきた。すなわち、金ナノ粒子の直径の分布をランダムに選んだ視野10か所をとってみると、金ナノ粒子の分布はほぼ均一で、これらの金ナノ粒子が低温で触媒活性を発現すると考えた。平均粒子径は4.1nm、標準偏差1.6nmであった。触媒のサンプル、電子顕微鏡像、金ナノ粒子の直径分布図などは、今でも現物が残っている。これ以降は様々な卑金属酸化物、酸性金属酸化物、炭素系材料、有機高分子(主にイオン交換樹脂)等ほぼあらゆる種類の担体上に金をナノ粒子またはクラスターとして担持する手法を開発し、金が得意とする化学反応を調べた。一方で、電子顕微鏡等の専門家との共同研究は仮説を立てながら、必要なステージ毎に行った。産総研秋田知樹博士には金ナノ粒子の担体との接合構造の原子レベル解析、香山正憲博士による第一原理計算、および藤谷忠博博士による単結晶を用いた表面化学研究はうまくかみ合っていて、金ナノ粒子触媒によるCO酸化の反応機構解明に役に立った。



## 飯島澄男先生 によるTEM観察

**共沈法**  
**Au/Fe=1/19**  
**400°C, 4h**

**10箇所、3146個**  
**平均粒子径：4.5nm**  
**標準偏差：1.6nm**

*M. Haruta, S. Iijima, et al.,  
 J. Catal. 115(1989)301.*

図8. 共同沈殿法、400 °C焼成で調製した Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の TEM 像

### 2. 5. 関連産業の推移

本研究テーマは新しい技術の芽を見つけ、それを産学官の協力体制を動員して開花させるという通常の技術開発のロードマップとは違う発展形態を呈している。すなわち、基礎的な NanoScience の題材として金ナノ粒子の触媒作用の面白さと特異性から、2001 年の Science 誌の巻頭言でナノテクの代表例 3 つに挙げられた (図5)。一方、実用化、工業化への取り組みは個別の企業によりようやく始まったところで、触媒としての応用の範囲がどこまで拡大するかは未知数である。

化学産業分野では、旭化成ケミカルズが 2008 年に Au/NiO 触媒を用いてアクロレインとメタノールからメチルメタクリレート (MMA) の商業生産を開始した。その規模は 10 万トン/年であり、触媒の劣化も 2014 年現在まだ起こっていないとのことである。欧米では MMA の製造にはシアン化水素と硫酸を用いる古いタイプのプラントが未だに使われている。我が国の化学産業の先進性を金ナノ粒子触媒が支えるようになってきた。Hutchings は中国でのアセチレンの塩化水素化による塩化ビニルモノマーの製造を目指して、パイロット試験に入ったようである。従来法では有害な塩化水銀を触媒にするが、新しい方法では炭素系素材に金クラスターを担持した触媒が開発された。

自動車産業分野では、イタリアのヒアット社がディーゼルエンジン車に Pd-Au 二元系触媒を搭載している。常温で働くことが特徴の金ナノ粒子触媒は、常温であるがために表面にいろんな不純物が蓄積してくるので、加熱再生などの対策が必要であるが、室内空気の浄化に実用するには未だ問題の多くを解決できていない。

規模は小さいが、環境計測の分野で金ナノ粒子触媒がユニークな役割を果たすことが分

かった。アルシンやホスフィンは少量で有毒なガスであるので、これらを使用する半導体産業では水素に対する感度が一万倍以上も高いガスセンサが使われている。環境中の水銀濃度の測定には金粒子を珪藻土に担持した粒子が使われていたが、金ナノ粒子触媒に替えることにより、極めて高い水銀捕集効率が達成されている。これらは、筆者の所属する首都大学東京と個別の企業との技術指導や共同研究を通して実用化に成功した例である。

### 3. 当該科学技術実現のキーとなった主要なポイント

本研究では、世界規模でナノテクに関心が高まった 2001 年より約 20 年前に手掛けた研究が出発点になっている。当時の私には、ナノテクという位置付けで小さいものを作るといふ狙いはなく、自らの実験データを基に単純に思いついた仮説に基づいた実験を行っただけである。これが第一のポイントである。図 7 の火山型関係から金と他の金属元素との複合酸化物を作ったら高い触媒活性が得られる可能性が予想されるが、これまで誰も試したことの無い実験であった。また、触媒活性の評価に、水素の酸化反応だけでなく、貴金属触媒が苦手とする CO の酸化をも同時並行で行ったことが、一世紀以上も間触媒分野の常識であった「不活性な金」のイメージを覆した。

第二には、金ナノ粒子触媒は室温で触媒として十分働くため、空気や水の浄化に利用するとき、加熱のエネルギーを使わなくても、あるいは少量で済むというメリットがある。また、金ナノ粒子触媒は一般に水を好み、大気中の湿分が邪魔にならない。さらに液相での有機合成の場合、水を溶媒とすることも可能である。

第三には、担体の種類を替えることにより、また金ナノ粒子の寸法を変えることにより（クラスター領域、粒子直径 2nm 以下まで）、様々な化学反応に実用化が進む可能性があるという将来性である。表 2 と表 3 には気相と液相での反応が担体酸化物の種類によって変わる代表例を示した。どのような担体を選べばよいかについては未だわからないことが多く、今後の研究課題である。金の粒子径の影響については、図 9 に示すように、Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒の場合は Pt 粒子の直径が小さくなると TOF（表面露出原子当たりの反応速度が小さくなる（粒子を小さくすると触媒活性が低下する）が、Au/CeO<sub>2</sub> の場合はその逆で粒子径を小さくすると触媒活性 (TOF) が増大するだけでなく、表面原子の割合が増えるので、微小化するメリットは大きい。

第四には金ナノ粒子の触媒作用機構の解明などの基礎科学研究を探究すると同時に、応用研究を融合・一体化して研究を進めたこと、およびそのための研究棟を新設した研究所幹部（児玉皓雄所長、竹中啓恭企画官）の見識と英断があったことが重要なポイントである。これによって、計算機科学、表面化学、電子顕微鏡、無機化学、有機合成化学など異分野の研究者が同じ場所で日々議論を進めながら研究する雰囲気と態勢ができた。この研究室は基礎融合特別研究室と名づけられ[9]、1994 年 4 月から 5 年の期限で活動した。終了時には国内外の著名な専門家を招いて評価を依頼した。飯島澄男 名城大教授、寺倉清之 産業技術融合領域研究所 首席研究官、Michael Bowker Liverpool 大 教授、Ted S.

Oyama Virginia 工科大 教授、ら世界トップレベルの専門家を集めた外部評価委員会は先駆的な試みであり、研究所の企画関連部門だけでなく研究現場にも刺激と波及効果をもたらした。

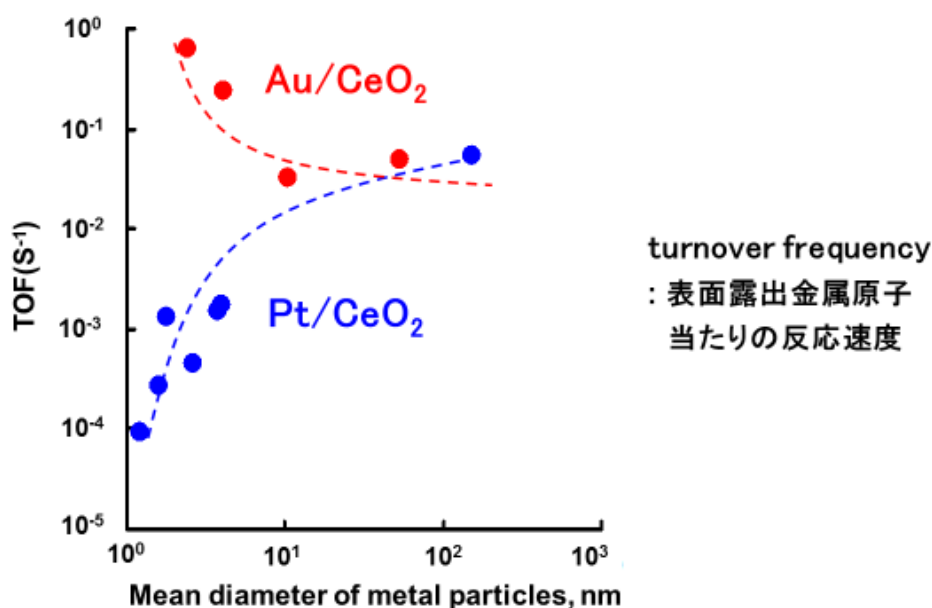


図9 CO酸化触媒活性の金属粒子径依存性：白金と金との比較

第五には大型の研究予算がタイミングよくついたことである。金ナノ粒子触媒の研究は工業技術院の15研究機関を1つの大きな組織に統合する変革(2001年4月)の中で明確な位置づけを見失い、外部の研究資金の獲得に成功することは無かった。2005年4月に春田は首都大学東京に異動し、JSTの戦略的創造研究推進事業(CREST)、研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」、研究総括 新海征治崇城大学教授、研究課題「異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計」が採択され、2006年10月から2012年3月の5年半、約5億円の総予算を受けてオールジャパン体制で金クラスターの触媒活性を研究することができた[10]。1年に数回開いた全体会議ではどんな実験結果が報告されるか大変楽しみであった。この研究プロジェクトは、大阪工業技術研究所の基礎融合研究センターと考えを一つにするものであり、大阪で始まった試みを全国展開したものだ。また、このプロジェクトにより、一時失いかけていた金ナノ粒子触媒研究の世界的名声を復活させることができた。

表2 金ナノ粒子触媒が得意とする気相反応 [11]

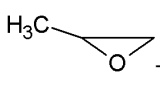
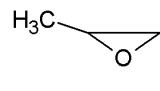
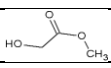
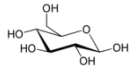
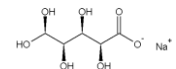
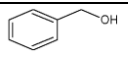

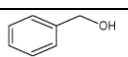

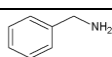
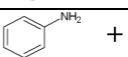
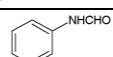
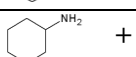
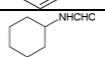
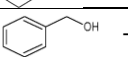
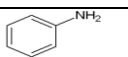

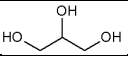
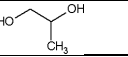
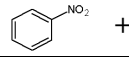
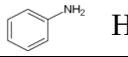
NO.	反応	担体	温度 (°C)
1	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$	室温
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$	140
3	$\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$	室温
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$	240
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$	240
6	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$  $+ \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti-SiO}_2$	180
7	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  $+ \text{H}_2\text{O}$	TS-1	180
8	$\text{NH}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	50
9	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \frac{21}{4}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + \frac{9}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	100

表3 金ナノ粒子触媒が得意とする液相反応 [11]

NO.	反応	担体	溶媒
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgAlO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow$  $+ \text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	無溶媒
3	 $+ \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}}$  $\text{Na}^+$	$\text{ZrO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
4	 $+ \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow$  $+ \text{H}_2\text{O}$	メソ孔 $\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiO}$	$\text{H}_2\text{O}$
6	 $+ \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$  $+$ 	$\text{Co}_3\text{O}_4$	トルエン
7	 $+ 2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ 	$\text{NiO}$	トルエン
8	 $+ \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ 	$\text{NiO}$	無溶媒
9	 $+$  $\xrightarrow{\text{N}_2}$ 	$\text{ZrO}_2$	トルエン
10	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$	$\text{EtOH}$
11	 $+ \text{H}_2 \rightarrow$ 	$\text{ZrO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
12	 $+ 3\text{H}_2 \rightarrow$  $\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$	トルエン

#### 4. 考察（その後の推移・今後の展望を含む）

粒子径が 2nm 以下、原子数にして 200 個以内のクラスターになると、粒子全体の電子構造が変化する（伝導帯電子のエネルギー準位が連続的から断続的になる）だけでなく、表面に露出する原子の比率が 60 % を超え、配位不飽和性の高いコーナーとエッジの原子の比率が約 50 % を占めるようになるので、バルクやナノ粒子では見られなかった新しい物性、構造が出現する可能性がある [11]。貴金属、特に、金はこうしたクラスター領域になっても大気中で安定であると推察されるので、物性、構造研究の対象として最適であり、また実用上も有利である。酸素酸化反応に限らず、水素化反応でも、ある特定の原子数からなる金クラスターが特異的に高い化学的選択性を発揮する寸法特異性 (size specificity) の発見に期待したい。

さらに、クラスターになると金属原子数が少ないことから、担体の影響がナノ粒子より強くなるので、担体を選ぶことが一層重要になってくる。担体の物質種の選択のみならず、金属酸化物であれば、形態や結晶面、酸化・還元特性、半導体性、酸・塩基性、親水性・疎水性などの物性との相乗作用 (synergy) を追究すれば、劇的な変化に遭遇できるであろう。

金ナノ粒子触媒の研究は、中国全土で活発になっており、大連化学物理研究所では「金触媒研究センター」が 2013 年に発足し、2016 年 3 月現在でスタッフと大学院生と合わせて 30 名規模になっている。センター長には春田が兼任している。独創的研究を基礎に環境に優しい新規化学プロセスの開発を目指している。首都大学東京でも 2014 年に「金の化学研究センター」（センター長 春田正毅）の活動拠点として 2 階建てビルを新設し、触媒以外の領域、金ナノ粒子とバイオとの融合分野に関する研究に着手している。また、ハルタゴールド社を 2013 年に設立し、大学、国公立研究所、企業等で金触媒を手軽に評価できるようサンプルを有償で販売している。金ナノ粒子触媒に対する取り組みや関心が増える一助になればと考えている。

#### 5. まとめ（関連史料・資料・試料、関連製品等の残存状態を含む）

1) Report of the Research Achievements of Interdisciplinary Basic Research Section  
“The Abilities and Potential of Gold as a Catalyst”

大阪工業技術研究所報告 第 393 号, 平成 11 年 8 月、1999 年

2) Heterogeneous Catalysis by Gold

T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang,  
T. Ishida, M. Haruta

Advances in Catalysis, F. C. Jentoft, B. C. Gates eds., 55, Chapter 1, Elsevier,  
1-126 (2012)

3) 戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」  
研究課題「異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計」

研究終了報告書

研究機関平成18年10月～平成24年3月 研究代表者：春田正毅

## 6. 謝辞(順不同)

金に魅せられて30余年、ようやく触媒としての作用機構の解明と実用化が実現し、今後の発展が期待されるところまで来た。この間多くの方に御指導と御支援をいただいた。ここに主な人の名前を記して感謝の意を表する次第である。

### 1) 恩師・指導者 (敬称略)

雨宮 剛(名古屋中・高)：言語学, Concentration

渡辺 信淳(京都大学)：フッ素化学, Creativity

Bernard Delmon (Univ. Catholique de Louvain)：触媒設計, Contact Synergy, Wine

飯島 澄男(名城大学)：電子顕微鏡, Elegance

志水 隆一(大阪大学)：電子顕微鏡, Pull up

田丸 謙二(山口東京理科大学)：触媒化学, Culture

### 2) 大阪工業技術研究所・産業技術総合研究所

三宅 義造(故)・児玉 皓雄・佐野 寛・中原 佳子・竹中 啓恭

小林 哲彦・坪田 年・蔭山 博之・桜井 宏昭・安藤 昌儀

上田 厚・奥村 光隆・秋田 知樹・伊達 正和・前田 泰

### 3) ポスドク等

D. A. H. Cunningham・G. R. Bamwenda・林 利生 <(株) 日本触媒>

大嶋 健之 <堺化学(株)>・R. M. Torres-Sánchez・Y. A. Kalvachev・S. D. Peter

K. Ruth・韓 立彪・B. S. Uphade・申 文杰・祁 彩霞・鹿 萍・岸 健太郎

A. K. Sinha・S. Seelan・市橋 祐一・B. Chowdhury・黄 家輝

### 4) アシスタント

村上 恒子(大工研)・中村 とし子(大工研)

阿部 美津子(産総研)・森川 真由美(首都大)

### 5) 主な共同研究者

飯塚 泰雄(京都工芸繊維大学)：CO酸化の速度論

S. T. Oyama (Virginia Polytech.)：酸化反応機構の解明

R. Chabikovsky (Tech. Univ. Wien)：化学センサ

F. Boccuzzi (Univ. Torino)：FT-IRによる表面吸着種解析

J. C. Conesa (Inst. Catal. Petrol. Madrid)：酸素のESR

Walter Vogel (Fritz Haber Inst.)：クラスターのX-ray 散乱

R. Burch (Univ. Reading)：金触媒の過度応答特性

C. Brechignac (CNRS, France)：銀クラスターの物理

A. Corma (Univ. Politec. Valencia)：金触媒の反応開拓

- G. J. Hutchings (Cardiff Univ.) : 金クラスターのCO酸化触媒活性
- 6) JST・CREST ナノ界面基盤技術 (総括 新海征治)
- 秋田 知樹 (産総研・関西) : 構造解析
- 徐 強 (産総研・関西) : 金クラスターの機能開拓
- 藤谷 忠博 (産総研・つくば) : 単結晶モデル触媒の表面化学
- 城戸 義明 (立命館大) : 単結晶モデル触媒の表面物理
- 奥村 光隆 (阪大・理・化) : 量子化学計算
- 戸嶋 直樹 (山口東京理科大) : 多元系金クラスターの調製
- 佃 達哉 (北大・触媒セ) : 原子数制御金クラスターの調製
- 小西 克明 (北大・創成科学) : 金クラスター包接ポルフィリン
- 徳永 信 (九大・理・化) : 有機合成
- 飯塚 泰雄 (京都工芸繊維大) : 速度論とベンゼン水素化

## 7. 参考文献・資料・注

- 1) 特許出願 11359-30 特願昭 59-095185 1984/5/11, 1623540 1991/11/18, JP, 可燃性ガスの接触燃焼用金系酸化物触媒, 独立行政法人産業技術総合研究所 春田正毅, 佐野寛, 単独, 登録 1991/11/18, 消滅 1984/5/11
- 2) Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C  
M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada  
Chem. Lett., 405-408 (1987)
- 3) Vapor Phase Hydrochlorination of Acetylene: Correlation of Catalytic Activity of Supported Metal Chloride Catalysts  
G. T. Hutchings  
J. Catal. 96, 292-295 (1985)
- 4) 1. Searched by SciFinder, "gold catalyst or gold catalysis"  
2. Web of Sciences, 23 February 2015, Entry: «Gold Catalysis»  
Years: «1980-2015» Graph gives Number of papers vs year  
3. Thomson Reuters Citation Laureate in Chemistry (2012)
- 5) Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System  
M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 801-802 (1994)
- 6) Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992  
ed. By L. K. James, Amer. Chem. Soc. and Chem. Heritage Foundation (1993)
- 7) Preparation and Properties of Colloidal Spherical Particles of Molybdenum and



## Cobalt Sulfides

M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay, B. Delmon

J. Colloid Interface Sci. 101(1), 59-71 (1984)

## 8) Preparation of Highly Active Composite Oxides of Silver for Hydrogen and Carbon Monoxide Oxidation

M. Haruta and H. Sano

Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 16, "Preparation of Catalysts III" G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs ed., Elsevier, Amsterdam, 225-234 (1983).

## 9) Report of the Research Achievements of Interdisciplinary Basic Research Section "The Abilities and Potential of Gold as a Catalyst"

大阪工業技術研究所報告 第 393 号, 平成 11 年 8 月、1999 年

### 1 0) 戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」 研究課題「異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計」 研究終了報告書

研究機関平成 1 8 年 1 0 月～平成 2 4 年 3 月 研究代表者：春田正毅

### 1 1) 金のナノ粒子化による新しい触媒機能の創出

竹歳絢子、春田正毅

分析化学、63(12), 959-964(2014)

## 8. 著者略歴

### 経 歴

昭和 45 年(1970 年)	名古屋工業大学工業化学科卒業
昭和 50 年(1975 年)	京都大学大学院 工学研究科工業化学専攻 博士課程修了
昭和 51 年～平成 2 年 (1976 年～1990 年)	通産省工業技術院大阪工業技術試験所 研究員
昭和 56 年～昭和 57 年 (1981 年～1982 年)	ルーバンカトリック大学 客員研究員
平成 2 年～平成 6 年 (1990 年～1994 年)	大阪工業技術試験所 機能応用化学部 触媒化学研究室 室長
平成 6 年(1994 年)	ウィーン工科大学 客員教授
平成 6 年～平成 11 年 (1994 年～1999 年)	大阪工業技術研究所 首席研究官 兼 基礎融合特別研究室 室長
平成 11 年～平成 13 年 (1999 年～2001 年)	大阪工業技術研究所 エネルギー・環境材料部 部長
平成 13 年～平成 17 年 (2001 年～2005 年)	産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門 部門長
平成 17 年～平成 21 年 (2005 年～2009 年)	首都大学東京 都市環境学部 材料化学コース 教授
平成 21 年～現在	首都大学東京 都市環境学部 分子応用化学コース 教授

(2009年～現在)

平成24年11月～現在  
(2012年11月～現在) 中国科学院 大連化学物理研究所 特聘教授、  
金触媒研究センター長

平成24年12月～現在  
(2012年12月～現在) 首都大学東京 金の化学研究センター長

平成25年10月～現在  
(2013年10月～現在) 名古屋工業大学 特別招聘教授

#### 受賞歴

平成4年(1992年) 近畿化学協会 第44回化学賞

平成9年(1997年) 第15回大阪科学賞

平成10年(1998年) 科学技術庁長官賞 (第24回研究功労者表彰)

平成14年(2002年) 平成13年度触媒学会賞

平成14年(2002年) International Precious Metals Institute, Henry J. Albert Award

平成21年(2009年) Academia Europaea, Foreign member

平成22年(2010年) 日本化学会賞

平成23年(2011年) Royal Society of Chemistry, Spiers Memorial Award and Fellow

平成24年(2012年) トムソン・ロイター引用栄誉賞

平成25年(2013年) Zhang Dayu Lectureship, Dalian Institute of Chemical Physics

平成26年(2014年) Docteur Honoris Causa, Université Catholique de Louvain, Belgium

平成26年(2014年) 第67回中日文化賞

平成27年(2015年) Nanqiang Lectureship, Xiamen University

受理日：2016年4月19日